

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-15170

(43)公開日 平成6年(1994)1月25日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 J 23/22		Z 8017-4C		
C 0 7 B 61/00	3 0 0			
C 0 7 F 7/22		8018-4H		
// C 0 7 C 253/24				
255/07		6917-4II		

審査請求 未請求 請求項の数6(全7頁)

(21)出願番号 特願平5-71879

(22)出願日 平成5年(1993)3月30日

(31)優先権主張番号 07/862163

(32)優先日 1992年4月2日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 391028395

ザ スタンダード オイル カンパニー
THE STANDARD OIL CO
MPANY
アメリカ合衆国 オハイオ州 44114-
2375 クリーヴランド パブリック スク
ェアー 200

(72)発明者 ジェームズ フランク ブラッジル
アメリカ合衆国 オハイオ州 44143 メ
イフィールド ヴィレッジ エイントゥリ
ー パーク ドライヴ 916

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 バナジウム、アンチモン及びスズを含む触媒の製造法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、バナジウム、アンチモン及びスズを酸化物状態で含む触媒の製造法を提供することを目的とする。

【構成】 本発明は、最終の触媒に含まれる元素の化合物を含むバッチ原料の混合物の水性スラリーの形成の工程、続いて該混合物の乾燥及び加熱焼成による活性触媒形成の工程を含み、そのスズバッチ原料として、エチレン性又はアセチレン性炭素 炭素不飽和結合を含まない $C_4 \sim C_{10}$ 、非環式モノカルボン酸の第一スズ塩を用いる、バナジウム、アンチモン及びスズを酸化物状態で含む触媒の製造法を提供する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 最終触媒に含まれる元素の化合物を含むバッチ原料混合物の水性スラリーを形成する工程、続いて該混合物の乾燥及び加熱焼成による活性触媒形成の工程を含み、そのスズバッチ原料として、エチレン性又はアセチレン性炭素-炭素不飽和結合を含まない $C_4 \sim C_6$ 、非環式モノカルボン酸の第一スズ塩を用いる、バナジウム、アンチモン及びスズを酸化物状態で含む触媒の製造法。

【請求項2】 該スズバッチ原料が、エチレン性又はアセチレン性炭素-炭素不飽和結合を含まない $C_4 \sim C_6$ 非環式モノカルボン酸の第一スズ塩である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 該スズバッチ原料が、エチレン性又はアセチレン性炭素-炭素不飽和結合を含まない $C_4 \sim C_6$ 非環式モノカルボン酸の第一スズ塩である、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 スズバッチ原料として、エチレン性又はアセチレン性炭素-炭素不飽和結合を含まない $C_4 \sim C_6$ 、非環式モノカルボン酸の第一スズ塩を用い、最終触媒に含まれる元素の化合物を含むバッチ原料混合物の水性スラリーを形成する工程；該スラリーの乾燥、及び最高焼成温度が、少なくとも780℃に達する該混合物の加熱焼成の工程を含む、下記実験式で示された元素及びその割合を有する触媒の製造法：

$$VSb_m A_n D_x O_y$$

(式中、Aは、Ti、Sn、Fe、Cr、Gaのうちの、一種以上であって、常にSnは存在し、；Dは、Li、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Ni、Zn、Ge、Nb、Zr、Mo、W、Cu、Te、Ta、Se、Bi、Ce、In、As、B、Mnのうちの一種以上であり；かつ、mは、0.8～4；aは、0.01～2；dは、0～2；xは、酸化状態の陽イオンの存在によって決まる。))。

【請求項5】 該スズバッチ原料が、エチレン性又はアセチレン性炭素-炭素不飽和結合を含まない $C_4 \sim C_6$ 非環式モノカルボン酸の第一スズ塩である、請求項4に記載の方法。

【請求項6】 該スズバッチ原料が、エチレン性又はアセチレン性炭素-炭素不飽和結合を含まない $C_4 \sim C_6$ 非環式モノカルボン酸の第一スズ塩である、請求項4に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、パラフィン類の接触アンモ酸化に有効な、スズ含有バナジウム-アンチモン酸化物触媒の製造法、さらに詳細に述べると、プロパン又はイソブタンの、 α, β -不飽和モノニトリルであるアクリロニトリル又はメタクリロニトリルへの、アンモ酸化に用いる触媒の製造法に関する。さらに詳細に述べると、本発明は、バナジウム、アンチモン及びスズを酸化物状

2

態で含む触媒の製造工程における、ある種の有機カルボン酸スズ塩のスズ試薬としての使用に関する。

【0002】

【従来の技術】このような触媒類は、例えば、米国特許第3,681,421号、第4,788,317号、及び第5,008,427号に開示され、このような触媒のあるものは、英国特許第1,336,135号及び第1,336,136号(1973年11月公開)に開示されている。飽和 C_4 及び C_4 アルカン(パラフィン)類の酸化及びアンモ酸化、特にアンモ酸化のための、バナジウム-アンチモン酸化物触媒において、すべてのスズ原料が、助触媒として同じように効果があるのではない。固相反応が該触媒先駆物質の焼成段階で起こる場合、スズが十分に反応性であるためには、スズはこのような触媒の先駆物質中に非常に微細に分割された形で存在しなければならないと信じられている。本発明以前に、スズ酸化物ゾルが、このような触媒の製造に適した原料であることが発見された(米国特許第5,008,427号参照)。しかし、粉碎されたスズ酸化物、又は金属スズを硝酸と反応することによって製造したスズ酸化物は、明らかに効果が劣る原料である。スズ酸化物ゾルは効果的である一方、非常に高価な原料である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、スズ酸化物ゾルを使用しない、優れた酸化(特にアンモ酸化)触媒の製造法を提供することである。本発明の別の目的は、触媒先駆物質のスズ原料としてスズ酸化物ゾルを使用する場合に比べて、そのスズ成分に関する費用の一部で、触媒を製造することである。本発明の態様、特徴及び利点だけでなく他の目的が、具体的な実施態様を含む本願明細書の内容から明らかになるだろう。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的及び他の目的は、最終触媒に含まれる元素の化合物を含むバッチ原料混合物の水性スラリーを形成する工程、続いて該混合物の乾燥及び加熱焼成による活性触媒の形成の工程を含み、そのスズバッチ原料として、エチレン性又はアセチレン性炭素-炭素不飽和結合を含まない $C_4 \sim C_6$ 、非環式モノカルボン酸の第一スズ塩を用いる、バナジウム、アンチモン及びスズを酸化物状態で含む触媒の製造法を提供することによって達成される。通常、実際的な理由で、この塩は、炭素原子が1～8個、さらに一般的には1～4個の非環式モノカルボン酸の第一スズ塩であり、さらにわずかに3種の元素を含有することが最も多く：C、H及びO、酸の分子1個当たり炭素原子をわずかに2個含む塩である。本発明の製造法でもっとも頻繁に使用されるこのようなスズ(2価、II)塩類は、下記実験式を有する非環式モノカルボン酸の塩である：

$$C_n H_{2n-1} COOH$$

【0005】該触媒は、いずれか適当なv及びsbの有機又は無機の前駆物質、及び焼成後に最終触媒に他の任意

の元素を導入するのに用いられる化合物類で、当該技術分野で周知の、そのような元素の塩、酸化物、水酸化物又は金属有機化合物などと、本願明細書において先に開示したカルボン酸のスズ (II) 塩の形で、該触媒を製造するために未加工のバッチ原料に導入されたスズとから製造することができる。この先駆物質のバッチ混合物は、最終触媒が得られるまで、公知の方法で加熱及び焼成する。このような未加工のバッチ原料の例は、当然本願明細書の具体的な実施例に示される。該触媒の製造において、最高焼成温度は、通常、低くても 500 °C であるが、パラフィン類のアノモ酸化においては、この温度は 750 °C 以上が好ましく、低くても 780 °C の場合が最も多い。

【0006】本発明の好ましい方法は、米国特許第5,008,427号記載の触媒組成物を用いて、本発明の方法により触媒を製造する方法である。従って、本発明のこの点によって、最終触媒に含まれる元素の化合物を含むバッチ原料混合物の水性スラリー形成の工程、続いて該混合物の乾燥及び加熱焼成による活性触媒の形成の工程を含み、そのスズバッチ原料として、エチレン性又はアセチレン性炭素-炭素不飽和結合を含まない $C_4 \sim C_6$ 、非環式モノカルボン酸の第一スズ塩を用い、該スラリーの乾燥、かつ最高焼成温度が低くても 780 °C に達する該混合物の加熱焼成であり、下記実験式に示された元素及び割合を有する触媒の製造法が提供される：

$VSb_xA_mD_nQ_a$

(式中、A は、Ti、Sn、Fe、Cr、Ca のうちの一種以上であって、常に Sn は存在し、；D は、Li、Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Ni、Zn、Ge、Nb、Zr、Mo、W、Cu、Te、Ta、Se、Bi、Ce、In、As、B、Mn のうちの一種以上であって、；及び、m は、0.8~4；a は、0.01~2；d は、0~2；x は、存在する陽イオンの酸化状態によって決まる。) 。前記米国特許に記載されているように、この最高焼成温度は、1200°C まであげることができるが、1050°C を越えない場合が多い。

【0007】本発明の別の側面は、プロパン及びイソブテンから選択されたパラフィンの蒸気相中で、分子状酸素及びアンモニア、並びに任意に気体希釈剤とを該触媒反応し、反応域において前記反応物を触媒と触媒反応することによって、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルから選択された a, b-不飽和モノニトリルを製造する方法を提供することである。その反応域への原料供給量は、パラフィンの NH_3 に対するモル比が 2.5 ~ 16 の範囲で、パラフィンの O_2 に対するモル比が 1 ~ 10 の範囲であり、該触媒は、すぐ前の段落に記載された実験式の組成物を有し、かつすぐ前の段落に記載された方法によって製造される。下記の該触媒の製造の実施例、及びそのようにして製造された触媒を用いたアノモ酸化反応は、典型的なものだけであり、かついずれの点においても限定されるものではない。

【0008】

【実施例】下記の実施例のいくつかで使用した酢酸第一スズを下記の方法で調製した：SnO 25g を、氷酢酸 125 ml 及び水 75ml と共に、窒素下で約 8 時間還流した。その後、この混合物を窒素下で室温まで冷却し、ろ過して未反応の SnO を除去した。次に、このろ液を回転蒸発装置を用いてゆっくり蒸発させて、白色固体の酢酸スズ (I) を得た。残留酢酸を除去するために、これを水酸化ナトリウムとともにデシケーター中で保存した。さらに、別の実施例で使用した他のスズ (II) エステル類は、下記の方法で調製した：

ギ酸スズ (II) の調製

SnO 25g を、60重量%のギ酸溶液 625 ml と共に、窒素下で 1.5 時間還流した。次に、この温混合物を、ろ過して未反応の SnO を除去し、その後冷却し、共栓フラスコ中に保存した。

プロピオン酸スズ (II) の調製

SnO 25g を、プロピオン酸 100g 共に、窒素下で 2.5 時間還流した。次に、この温混合物を、ろ過して未反応の SnO を除去し、その後冷却し、共栓フラスコ中に保存した。

ラク酸スズ (II) の調製

SnO 25g を、ラク酸 100g 及び水 75g と共に、窒素下で還流した。次に、この温混合物を、ろ過して未反応の SnO を除去し、その後冷却し、共栓フラスコ中に保存した。

【0009】実施例 1

V_2O_5 26.91g に、水 900 ml 及び 30% H_2O_2 液 100 ml の溶液を加えた。この混合物の泡立てを停止した後、 Sb_2O_3 64.36 g を加え、かつこの混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら沸騰するまで加熱した。水の蒸発量を減らすために、このビーカーに時計皿をかぶせた。清水を定期的に加え、蒸発した水を補った。この混合物を、約 3 時間沸騰させて、灰黒色のスラリーを生じた。次に、完全に溶解するのに十分な量の氷酢酸を溶媒とする酢酸スズ (II) 12.287 g を、このスラリーに加えた。その後、得られた混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら、ほとんど涸渇するまで蒸発させた。得られた黒色ペーストを、さらに 120 °C のオーブンで、一晚乾燥した。この乾燥した物質の一部を、石英チューブに入れ、空気を一定の流量でこのチューブに通し、その物質上を流した。このチューブを、垂直チューブ炉 (vertical tube furnace) に置き、この炉の温度を、約 2 °C/分の割合で室温から 650 °C に上げた。その後、その温度を 650 °C で 8 時間保った。次に、この触媒を、室温まで冷却し、熱処理した物質を、粉碎し、篩分けし、かつメッシュ 20~35 の粒子を集めた。次に、これらの粒子の一部を、810 °C の炉を用いて、空気中で、3 時間熱処理した。その後この物質を、コースガラスろ過器に入れ、新しいイソブタノールを、物質をおおるように、ガラス

5

(frit)を通して流す方法によって、イソブタノールで4回洗浄した。それぞれの洗浄に使用したイソブタノールの量は、洗浄した触媒1gにつき約6.25mlであった。最後の洗浄の後、この触媒粒子を、120℃のオーブン中に数時間入れて、該粒子から残留イソブタノールを除去した。

【0010】実施例2

V_2O_5 26.91gに、水900ml及び30% H_2O_2 液100mlの溶液を加えた。この混合物の泡立てを停止した後、 Sb_2O_3 64.36gを加え、かつこの混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら沸騰するまで加熱した。水の蒸発量を減らすために、このビーカーに時計皿をかぶせた。清水を定期的に加え、蒸発した水を補った。この混合物を、約3時間沸騰させて、灰黒色のスラリーを生じた。完全に溶解するのに十分な量の氷酢酸を溶媒とする酢酸スズ(II)12.287gを、このスラリーに加えた。その後、得られた混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら、ほとんど涸渇するまで蒸発させた。得られた黒色ペーストを、120℃のオーブンで、さらに一晚乾燥した。この乾燥した物質を、650℃の炉を用いて、空気中で、さらに8時間熱処理した。この熱処理した物質を、粉碎し、篩分けし、かつメッシュ20~35の粒子を集めた。次に、これらの粒子の一部を、810℃の炉を用いて、空気中で、3時間熱処理した。その後この粒子を、ソックスレー抽出器を用いて、メタノールで約1時間30分間洗浄した。洗浄の後、この触媒粒子を、120℃のオーブン中に数時間入れて、該粒子から残留メタノールを除去した。

【0011】実施例3

V_2O_5 26.91gに、水900ml及び30% H_2O_2 液100mlの溶液を加えた。この混合物の泡立てを停止した後、 Sb_2O_3 64.36gを加え、かつこの混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら沸騰するまで加熱した。水の蒸発量を減らすために、このビーカーに時計皿をかぶせた。清水を定期的に加え、蒸発した水を補った。この混合物を、約3時間沸騰させて、灰黒色のスラリーを生じた。完全に溶解するのに十分な量の氷酢酸を溶媒とする酢酸スズ(II)12.287gを、このスラリーに加えた。その後、得られた混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら、ほとんど涸渇するまで蒸発させた。得られた黒色ペーストを、120℃のオーブンで、さらに一晚乾燥した。この乾燥した物質を、650℃の炉を用いて、空気中で、さらに8時間熱処理した。この熱処理した物質は、粉碎し、篩分けし、かつメッシュ20~35の粒子を集めた。次に、これらの粒子の一部を、810℃の炉を用いて、空気中で、3時間熱処理した。その後この物質を、コースガラスろ過器に入れ、新しいイソブタノールを、物質をおおうように、ガラスを通して流す方法によって、イソブタノールで3回洗浄した。それぞれの洗浄で使用したイソブタノールの量は、洗浄した触媒1gにつ

6

き約6.25mlであった。最後の洗浄の後、この触媒粒子を、120℃のオーブン中に数時間入れて、該粒子から残留イソブタノールを除去した。

【0012】実施例4

V_2O_5 26.91gに、水900ml及び30% H_2O_2 液100mlの溶液を加えた。この混合物の泡立てを停止した後、 Sb_2O_3 64.36gを加え、かつこの混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら沸騰するまで加熱した。水の蒸発量を減らすために、このビーカーに時計皿をかぶせた。清水を定期的に加え、蒸発した水を補った。この混合物を、約3時間沸騰させて、灰黒色のスラリーを生じた。完全に溶解するのに十分な量の氷酢酸を溶媒とする酢酸スズ(II)12.287gを、このスラリーに加えた。その後、得られた混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら、ほとんど涸渇するまで蒸発させた。得られた黒色ペーストを、120℃のオーブンで、さらに一晚乾燥した。この乾燥した物質を、炉を用いて、空気中で、290℃で3時間、425℃で3時間、及び650℃で8時間熱処理し、粉碎し、篩分けし、次にメッシュ20~35の粒子を、810℃の炉を用いて、空気中で、3時間熱処理した。その後この物質を、コースガラスろ過器に入れ、新しいイソブタノールを、物質をおおうように、ガラスを通して流す方法によって、イソブタノールで3回洗浄した。それぞれの洗浄で使用したイソブタノールの量は、洗浄した触媒1gにつき約6.25mlであった。最後の洗浄の後、この触媒粒子を、120℃のオーブン中に数時間入れて、該粒子から残留イソブタノールを除去した。

【0013】比較例5

V_2O_5 26.91gに、水900ml及び30% H_2O_2 液100mlの溶液を加えた。この混合物の泡立てを停止した後、 Sb_2O_3 64.36gを、 SnO_2 粉末 8.87gと一緒に加えた。この混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら沸騰するまで加熱した。水の蒸発量を減らすために、このビーカーに時計皿をかぶせた。清水を定期的に加え、蒸発した水を補った。この混合物を、約2.5時間沸騰させて、灰黒色のスラリーを生じた。その後、得られた混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら、ほとんど涸渇するまで蒸発させた。得られた黒色ペーストを、120℃のオーブンで、さらに一晚乾燥した。この乾燥した物質を、650℃の炉を用いて、空気中で、8時間熱処理した。この熱処理した物質を、粉碎し、篩分けし、かつメッシュ20~35の粒子を集めた。その後、これらの粒子の一部を、810℃の炉を用いて、空気中で、3時間熱処理した。次にこの物質を、コースガラスろ過器に入れ、新しいイソブタノールを、物質をおおうように、ガラスを通して流す方法によって、イソブタノールで洗浄した。使用したイソブタノールの量は、洗浄した触媒1gにつき約6.25mlであった。洗浄の後、この触媒粒子を、120℃のオーブン中に数時間入れて、該粒子から残留イソブタノールを除去した。

【0014】比較例6

水200 mlを溶媒とするスズ金属粉末6.86gのスラリーに、濃硝酸20ml及び30% H_2O_2 液100 mlを加えた。この混合物を、約80°Cで3時間加熱して、酸化スズの白色スラリーを生じた。別のビーカーで、 V_2O_5 26.38gに、水900 ml、30% H_2O_2 液140 ml及び濃硝酸28gの溶液を加えた。この混合物の泡立てを停止した後、先に調製した酸化スズのスラリーを、 Sb_2O_3 63.19 gと一緒に加えた。その後、得られた混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら加熱し、ほとんど涸渇するまで蒸発させた。そのペーストを、120 °Cのオーブンで、さらに一晚乾燥した。この乾燥した物質を、650 °Cの炉を用いて、空気中で、8時間熱処理した。この熱処理した物質を、粉碎し、篩分けし、かつメッシュ20〜35の粒子を集めた。その後、これらの粒子の一部を、810 °Cの炉を用いて、空気中で、3時間熱処理した。次にこの物質を、コースガラスろ過器に入れ、新しいイソブタノールを、物質をおおうように、ガラスを通して流す方法によって、イソブタノールで洗浄した。使用したイソブタノールの量は、洗浄した触媒1 gにつき約6.25mlであった。洗浄後、この触媒粒子を、120 °Cのオーブン中に数時間入れて、該粒子から残留イソブタノールを除去した。

【0015】実施例7

V_2O_5 26.91gに、水900 ml及び30% H_2O_2 液100 mlの溶液を加えた。この混合物の泡立てを停止した後、 Sb_2O_3 64.36 gを加え、この混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら沸騰するまで加熱した。水の蒸発量を減らすために、このビーカーに時計皿をかぶせた。清水を定期的に加え、蒸発した水を補った。この混合物を、約3時間沸騰させて、灰黒色のスラリーを生じた。その後、このスラリーに、先に調製したギ酸スズ (II) 溶液217.8 gを加えた。次に、得られた混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら、ほとんど涸渇するまで蒸発させた。得られた黒色ペーストを、120 °Cのオーブンで、さらに一晚乾燥した。この乾燥した物質の一部を、650 °Cの炉を用いて、空気中で、8時間熱処理した。この熱処理した物質を、粉碎し、篩分けし、かつメッシュ20〜35の粒子を集めた。その後、これらの粒子の一部を、810 °Cの炉を用いて、空気中で、3時間熱処理した。次にこの物質を、コースガラスろ過器に入れ、新しいイソブタノールを、物質をおおうように、ガラスを通して流す方法によって、イソブタノールで洗浄した。使用したイソブタノールの量は、洗浄した触媒1 gにつき約6.25mlであった。触媒は、この方法で2回洗浄した。洗浄後、この触媒粒子を、120 °Cのオーブン中に数時間入れて、該粒子から残留イソブタノールを除去した。

【0016】実施例8

V_2O_5 26.91gに、水900 ml及び30% H_2O_2 液100 mlの溶液を加えた。この混合物の泡立てを停止した後、 Sb_2O_3

64.36 gを加え、この混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら沸騰するまで加熱した。水の蒸発量を減らすために、このビーカーに時計皿をかぶせた。清水を定期的に加え、蒸発した水を補った。この混合物を、約3時間沸騰させて、灰黒色のスラリーを生じた。その後、このスラリーに、先に調製したプロピオン酸スズ (II) 溶液51.5 gを加えた。次に、得られた混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら、ほとんど涸渇するまで蒸発させた。得られた黒色ペーストを、120 °Cのオーブンで、さらに一晚乾燥した。この乾燥した物質の一部を、650 °Cの炉を用いて、空気中で、8時間熱処理した。この熱処理した物質を、粉碎し、篩分けし、かつメッシュ20〜35の粒子を集めた。その後、これらの粒子の一部を、810 °Cの炉を用いて、空気中で、3時間熱処理した。次にこの物質を、コースガラスろ過器に入れ、清イソブタノールを、物質をおおうように、ガラスを通して流す方法によって、イソブタノールで洗浄した。使用したイソブタノールの量は、洗浄した触媒1 gにつき約6.25mlであった。触媒はこの方法で2回洗浄した。洗浄後、この触媒粒子を、120 °Cのオーブン中に数時間入れて、該粒子から残留イソブタノールを除去した。

【0017】実施例9

V_2O_5 26.91gに、水900 ml及び30% H_2O_2 液100 mlの溶液を加えた。この混合物の泡立てを停止した後、 Sb_2O_3 64.36 gを加え、この混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら沸騰するまで加熱した。水の蒸発量を減らすために、このビーカーに時計皿をかぶせた。清水を定期的に加え、蒸発した水を補った。この混合物を、約3時間沸騰させて、灰黒色のスラリーを生じた。その後、このスラリーに、先に調製したプロピオン酸スズ (II) 溶液51.5 gを加えた。次に、得られた混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら、ほとんど涸渇するまで蒸発させた。得られた黒色ペーストを、120 °Cのオーブンで、さらに一晚乾燥した。この乾燥した物質の一部を、炉を用いて、空気中、290 °Cで3時間、次に425 °Cで3時間、最後に650 °Cで8時間熱処理した。この熱処理した物質を、粉碎し、篩分けし、かつメッシュ20〜35の粒子を集めた。その後、これらの粒子の一部を、810 °Cの炉を用いて、空気中で、3時間熱処理した。次にこの物質を、コースガラスろ過器に入れ、新しいイソブタノールを、物質をおおうように、ガラスを通して流す方法によって、イソブタノールで洗浄した。使用したイソブタノールの量は、洗浄した触媒1 gにつき約6.25mlであった。触媒は、この方法で2回洗浄した。洗浄後、この触媒粒子を、120 °Cのオーブン中に数時間入れて、該粒子から残留イソブタノールを除去した。

【0018】実施例10

V_2O_5 26.91gに、水900 ml及び30% H_2O_2 液100 mlの溶液を加えた。この混合物の泡立てを停止した後、 Sb_2O_3

64.36 gを加え、この混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら沸騰するまで加熱した。水の蒸発量を減らすために、このビーカーに時計皿をかぶせた。清水を定期的に加え、蒸発した水を補った。この混合物を、約3時間沸騰させて、灰黒色のスラリーを生じた。その後、このスラリーに、先に調製したラク酸スズ(II)溶液全量を加えた。次に、得られた混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら、ほとんど涸渇するまで蒸発させた。得られた黒色ペーストを、120℃のオーブンで、さらに一晩乾燥した。この乾燥した物質の一部を、10 炉を用いて、空气中、290℃で3時間、次に425℃で3時間、最後に650℃で8時間熱処理した。この熱処理した物質を、粉碎し、篩分けし、かつメッシュ20~35の粒子を集めた。その後、これらの粒子の一部を、810℃の炉を用いて、空气中で、3時間熱処理した。次にこの物質を、コースガラスろ過器に入れ、新しいイソブタノールを、物質をおおうように、ガラスを通して流す方法によって、イソブタノールで洗浄した。使用したイソブタノールの量は、洗浄した触媒1gにつき約6.25mlであった。触媒は、この方法で2回洗浄した。洗浄後、この触媒粒子を、120℃のオーブン中に数時間入れて、該粒子から残留イソブタノールを除去した。

【0019】実施例11

V₂O₅ 27.42gに、水900 ml及び30% H₂O₂ 液100 mlの溶液を加えた。この混合物の泡立てを停止した後、Sb₂O₃ 65.59 gを加え、この混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら沸騰するまで加熱した。水の蒸発量を減らすために、このビーカーに時計皿をかぶせた。清水を定期的に加え、蒸発した水を補った。この混合物を、約3時間沸騰させて、灰黒色のスラリーを生じた。その後、このスラリーに、エチルヘキサン酸スズ(II) 25.59 gを加えた。次に、得られた混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら、ほとんど涸渇するまで蒸発させた。得られた黒色ペーストを、120℃のオーブンで、さらに一晩乾燥した。この乾燥した物質の一部を、650℃の炉を用いて、空气中で、8時間熱処理した。この熱処理した物質を、粉碎し、篩分けし、かつメッシュ20~35の粒子を集めた。その後、これらの粒子の一部を、810℃の炉を用いて、空气中で、3時間熱処理した。次にこの物質を、コースガラスろ過器に入れ、新しいイソブタノールを、物質をおおうように、ガラスを通す

表1

実施例 No.	触媒 No.	触媒、モル比 C ₂ /Ni ₂ /O ₂ /Al ₂ O ₃	温度 °C	CT 秒	プロパン 転化率 %	プロパン： 転化モル%			選択率 %	
						AN	IKN	C ₃ -	AN	IKN
13	1	5/1/2.8/1	460	1.2	15.9	9.4	1.6	0.6	58.8	69.2
14	2	"	"	1.1	15.0	9.1	1.4	0.3	60.7	70.0
15	3	"	"	1.4	18.4	10.2	1.6	0.4	55.5	64.1
16	4	"	"	1.6	17.2	9.9	1.5	0.4	57.3	66.3

*して流す方法によって、イソブタノールで洗浄した。使用したイソブタノールの量は、洗浄した触媒1gにつき約6.25mlであった。触媒は、この方法で3回洗浄した。洗浄後、この触媒粒子を、120℃のオーブン中に数時間入れて、該粒子から残留イソブタノールを除去した。

【0020】実施例12

V₂O₅ 27.42gに、水900 ml及び30% H₂O₂ 液100 mlの溶液を加えた。この混合物の泡立てを停止した後、Sb₂O₃ 65.59 gを加え、この混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら沸騰するまで加熱した。水の蒸発量を減らすために、このビーカーに時計皿をかぶせた。清水を定期的に加え、蒸発した水を補った。この混合物を、約3時間沸騰させて、灰黒色のスラリーを生じた。その後、このスラリーに、エチルヘキサン酸スズ(II) 25.59 gを加えた。次に、得られた混合物を、ホットプレート上で定速で攪拌しながら、ほとんど涸渇するまで蒸発させた。得られた黒色ペーストを、120℃のオーブンで、さらに一晩乾燥した。この乾燥した物質の一部を、10 炉を用いて、空气中、290℃で3時間、次に425℃で3時間、最後に650℃で8時間熱処理した。この熱処理した物質を、粉碎し、篩分けし、かつメッシュ20~35の粒子を集めた。その後、これらの粒子の一部を、810℃の炉を用いて、空气中で、3時間熱処理した。次にこの物質を、コースガラスろ過器に入れ、新しいイソブタノールを、物質をおおうように、ガラスを通して流す方法によって、イソブタノールで洗浄した。使用したイソブタノールの量は、洗浄した触媒1gにつき約6.25mlであった。触媒は、この方法で3回洗浄した。洗浄後、この触媒粒子を、120℃のオーブン中に数時間入れて、該粒子から残留イソブタノールを除去した。

【0021】表1に要約した、下記のアンモ酸化の実施例において、該触媒は、内径が0.96cm(3/8インチ)の管型金属チタン固定床反応器の中に入っている。この反応器には、予熱脚(preheat leg)が付いていて、恒温溶融塩槽につかっている。別法を示さない限り、この供給原料は、生成物を収集する1時間前に触媒に供給し；それぞれの実施例の実験の最後の30~60分に、該生成物を分析のために集める。

【0022】

【表1】

(7)

特開平6 15170

11				12							
17C	5C	5/0.85/2/1	"	0.9	16.3	6.4	2.1	1.7	38.9	52.1	
18C	6C	5/1/2.8/1	"	1.3	18.6	6.1	2.2	2.1	33.0	44.6	
19	7	"	"	1.0	16.9	9.1	1.5	0.6	53.6	62.2	
20	9	"	"	1.6	15.6	8.7	1.2	0.5	56.1	64.1	
21	11	"	"	0.9	16.4	8.9	1.4	0.2	54.3	62.8	
22	8	"	"	0.6	17.4	8.9	1.5	0.7	51.0	59.7	
23	10	"	"	0.6	15.2	8.2	1.2	0.4	53.8	61.9	
24	12	"	"	0.9	15.4	8.6	1.5	0.3	55.9	65.6	

(1) プロパンをベースにした選択率

(2) ANは、アクリロニトリル

(3) C₃は、プロピレン

(4) 接触時間、秒

(5) C は、比較例

* (6) C₃は、プロパン

10 【0023】当業者にとって明らかであるように、開示の思想及び範囲から、もしくはクレームの範囲から離れることなく、本発明の各種の改良を、前述の開示及び考察の見地にならって、行うことができる。

フロントページの続き

(72)発明者 イアン レイモンド リトル
イギリス ミドルセックス ティーダブリ
ュー121アールティーン ハンプトン ヒル
クロス ストリート 28Eイ

(72)発明者 ジョセフ ブライアン ヘイゼン
アメリカ合衆国 オハイオ州 44125 ガ
ーフィールド ハイウェイ プリマス アベニ
ュー 10816